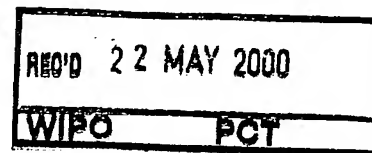


EP00/2872



4

Bescheinigung

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Die Metallgesellschaft Aktiengesellschaft in Frankfurt am Main/Deutschland hat eine
Patentanmeldung unter der Bezeichnung

„Verfahren zur Herstellung von Bariumsulfat, Bariumsulfat und Verwendung des
Bariumsulfats“

am 9. Juni 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen
Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
C 01 F und C 08 K der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 20. März 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 26 216.0

Dzierzon

Metallgesellschaft AG
Bockenheimer Landstr. 73-77

9. Juni 1999
DrQue-dvz

60325 Frankfurt/Main

Fall-Nr. 99 00 24

Verfahren zur Herstellung von Bariumsulfat, Bariumsulfat und
Verwendung des Bariumsulfats

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Bariumsulfat, bestehend aus durch Fällung erzeugten mikrokristallinen Teilchen, indem gleichzeitig und kontinuierlich Bariumsalz-Lösung mit Sulfat-Lösung mit einer Temperatur von 30 bis 90°C unter konstantem Rühren in äquimolaren Mengen zusammengebracht werden, Fällsuspension kontinuierlich in konstantem Volumen abgezogen, der Bariumsulfat-Niederschlag filtriert, gewaschen und ggf. getrocknet wird.

Bariumsulfat fällt als schwerlösliche Substanz beim Zusammenbringen von Ba^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen enthaltenden Lösungen sehr rasch und dementsprechend feinteilig aus. Die Teilchengröße läßt sich durch Steuerung der Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeiten beeinflussen, beispielsweise durch Variation der Konzentration, Temperatur und Rührgeschwindigkeit. Auch das Fällungsmittel ist von Einfluß, indem unter sonst gleichen Fällungsbedingungen mit freier Schwefelsäure ein grobkörnigerer Bariumsulfat-Niederschlag als mit neutralen Sulfaten erhalten wird (Ullmann, 2. Auflage, Band 2, Seite 119).

Man unterscheidet die diskontinuierliche Fällung, bei der eine Komponente im Fällgefäß vorgelegt wird und die kontinuierliche Fällung, bei der beide Fällkomponenten gleichzeitig einem mit Überlauf oder Bodenablauf versehenem Fällgefäß aufgegeben werden. Das kontinuierliche Verfahren ist bekanntermaßen technisch und wirtschaftlich dem diskontinuierlich betriebenen Verfahren überlegen.

Aus der DE-A-2 246 818 ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von mikrokristallinem Bariumsulfatpulver mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} von 0,01 bis 20 μm bekannt. Bei diesem Verfahren werden einem Fällgefäß bei einer Temperatur zwischen 50° und 80°C unter langsamem Rühren gleichzeitig und kontinuierlich äquimolare Mengen Ba^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen und 0,1 bis 2 % Bariumsulfatkeime (bezogen auf durchgesetztes Bariumsulfat) zugeführt und

Durchsatz- und Rührgeschwindigkeit bei konstant gehaltenem Fällvolumen mit der Maßnahme geregelt, daß die Bariumsulfat-Teilchen der angestrebten Teilchengröße in den Austrag des Fällgefäßes sedimentieren und die kleinen Bariumsulfat-Teilchen in der oberen Zone des Fällgefäßes verbleiben. Der Bariumsulfat-Niederschlag wird anschließend filtriert, ausgewaschen, getrocknet und gemahlen.

Das auf diese Weise erzeugte, als „Blanc fixe“-Pulver bezeichnete Bariumsulfatpulver besitzt eine mittlere Teilchengröße d_{50} von 0,01 bis 20 μm ; die einzelnen Teilchen sind bei feinteiligen Produkten kugelförmig und bei grobteiligen Produkten würfelförmig.

Die EP-B-0 445 785 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Bariumsulfat mit einer plattenartigen Kristallmorphologie, in der das Durchmesser-Höhe-Verhältnis 5 bis 100 μm beträgt und das Verhältnis des Quadrats des Umfangs der Platte und der Fläche der orthogonalen Produktionsebene 20:1 bis 150:1 beträgt. Die Kristallmorphologie ist schmetterlingsartig mit einer oder zwei Spiegelebenen senkrecht zur plattenartigen Ebene und einem konkaven Teil um deren Umfang herum angeordnet. Eine Lösung eines Bariumsalzes mit einer Bariumionen-Konzentration von 0,001 bis 0,05 mol/l als Ausgangsstoff wird tropfenweise bei einem pH-Wert von 1,0 bis 5,0 und einer Temperatur von 50 bis 100°C zu einer Lösung eines Sulfats mit einer Sulfationen-Konzentration von 0,01 bis

0,05 mol/l in einem Verhältnis von 1:10 bis 5:1 zugegeben. Als Ausgangsstoffe werden Natriumsulfat, Bariumnitrat, Bariumchlorid, Bariumhydroxid, Bariumacetat u.a. eingesetzt. Das auf diese Weise hergestellte Bariumsulfat soll hohe Transparenz und niedrige Reibungskoeffizienten besitzen. Die Nachteile dieses auf diskontinuierliche Weise hergestellten Bariumsulfats sind darin zu sehen, daß die niedrigen Barium- und Sulfat-Ionenkonzentrationen in den Ausgangslösungen zu einem sehr niedrigen Bariumsulfat-Gehalt in der Fällsuspension führen mit der Folge, daß die Durchsatzleistung gering und damit die Herstellung mit einem beachtlichen Aufwand verbunden ist. Im übrigen ist die Oberflächenbeschaffenheit der Bariumsulfatteilchen ungleichmäßig.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die eingangs beschriebenen Verfahrensmaßnahmen so auszugestalten, daß sich auf großtechnischem Wege Bariumsulfat mit Teilchen in Form von Plättchen und/oder Nadeln mit definierter Größe und gleichmäßiger Oberflächenbeschaffenheit mit möglichst niedrigem Aufwand herstellen läßt.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt durch die in Anspruch 1 aufgeführte Kombination von Merkmalen.

Vorzugsweise Ausgestaltungen dieser Merkmale sind in den Ansprüchen 2 bis 5 wiedergegeben.

Die plättchenförmigen Teilchen des Bariumsulfats sind erfindungsgemäß 1 bis 50 μm breit, 1 bis 50 μm lang und 0,1 bis 2 μm dick und die nadelförmigen Teilchen 0,1 bis 50 μm lang und 0,1 bis 2 μm dick, wobei das Verhältnis von Länge bzw. Breite zur Dicke 3:1 bis 500:1 beträgt.

Da das Bariumsulfat einen sehr niedrigen Bindemittelbedarf bei hervorragender Dispergierbarkeit aufweist und eine niedrige spezifische Oberfläche besitzt, sind sie in fast allen Lacken und Dispersionsfarben einsetzbar. Es lassen sich hochglänzende und in Kombination mit anderen Pigmenten flokkulationsstabile Beschichtungen herstellen. Das Bariumsulfat zeigt im sichtbaren wie im UV- und IR-Bereich des Spektrums eine sehr hohe Lichtremission, so daß es die ursprüngliche Brillanz und den Farbton der eingesetzten Buntpigmente erhält. Bedingt durch die hohe Reinheit ist das Bariumsulfat in Bedarfsmaterialien und Beschichtungen, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen, einsetzbar.

Das erfindungsgemäße Bariumsulfat ist säure- und alkalibeständig, unlöslich in Wasser und organischen Medien und als inerter Füllstoff lichtecht und wetterbeständig. Diese Eigenschaften machen das Bariumsulfat für zahlreiche Anwendungen geeignet, wie in Anspruch 7 aufgeführt.

Das Bariumsulfat läßt sich hervorragend in alle Kunststoffe dispergieren und erhöht deren Härte und Steifigkeit ohne Beeinträchtigung der Zähigkeit und der Oberflächenqualität.

Außerdem führt es zu einer deutlich höheren Röntgenopazität z. B. für medizinische Artikel sowie Spielzeug. Darüber hinaus eignet sich das erfindungsgemäße Bariumsulfat zur Herstellung semiopaker Einfärbungen, wie z. B. für Lampenabdeckungen.

Zur Herstellung von speziellen Pigmenten wie Perlglanzpigmenten, Korrosionsschutzpigmenten, leitfähigen Pigmenten und Katalysatoren werden natürliche Träger wie Glimmer, Talkum, Bentonit, Kaolin u. a. verwendet. Hierbei wird z. B. Glimmer bei der Herstellung von Perlglanzpigmenten für die Anwendung in Kosmetika, Lacken und Farbe und Kunststoffen als Substrat eingesetzt. Ein Nachteil dieser natürlichen Rohstoffe besteht darin, daß diese nicht wie herkömmliche Pigmente unter Einwirkung hoher Schwerkraft dispergiert werden können, da dies zu einer Zerstörung der Plättchenstruktur führt. Die erfindungsgemäßen Bariumsulfat-Plättchen weisen jedoch eine hervorragende Stabilität auf und können sowohl als Substrat als auch direkt dort eingesetzt werden, wo hohe Stabilität der Plättchenform gefordert ist. Ein anderer Vorteil gegenüber den natürlichen Rohstoffen als Füllstoff besteht in der extrem hohen Reinheit.

Die Erfindung ist nachfolgend anhand von mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 einen schematischen Querschnitt durch einen Fällreaktor zur Herstellung einer Bariumsulfat-Fällsuspension,
- Fig. 2 eine REM-Fotografie plättchenförmiger Bariumsulfat-Teilchen.
- Fig. 3 eine REM-Fotografie plättchenförmiger Bariumsulfat-Teilchen.

1. Ausführungsbeispiel:

In einem Behälter (1) mit einem Inhalt von 5 l (Durchmesser 160 mm, Höhe 270 mm), in dem der Füllspiegel (2) der Fällsuspension (3) bei konstanter Geschwindigkeit des Rührers (4) bei 80 % des Inhalts gehalten wird, werden 3,6 l/h $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung mit einer Ionenkonzentration von 0,3 Ba^{2+} mol/l über Leitung (5) und einer Temperatur von 50°C und 0,7 l/h verdünnte Schwefelsäure mit 1,5 SO_4^{2-} mol/l über Leitung (6) kontinuierlich und gleichzeitig mit konstantem Volumen mittels nicht dargestellter Dosierpumpen eingebracht. Dabei erfolgt die Zudosierung der verdünnten Schwefelsäure auf die Oberfläche (2) der Fällsuspension (3), während die $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung wenig über dem Boden (7) des Behälters (1) erfolgt. Die Fällung wird durch die kontrollierte Dosierung Ausgangslösungen so gesteuert, daß der pH-Wert der Fällsuspension konstant 3 bis 3,5 beträgt. Die Verweilzeit beträgt 56 min bei einer Fälltemperatur von 40 bis 45°C. Der kontinuierliche Abzug der Fällsuspension, die ca. 60 g BaSO_4 /l enthält, mit konstantem Volumen aus dem Behälter

erfolgt über Leitung (8) in einer Höhe von 140 mm. Die Fällsuspension (3) wird in nicht dargestellten Nachstellbehältern durch Zugabe von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung auf einen pH-Wert von 4 endeingestellt, der für die weitere Verarbeitung von Bedeutung ist. Die elektrische Leitfähigkeit des auf diese Weise erzeugten Bariumsulfats beträgt bei dem pH-Wert von 4 ca. $110 \mu\text{S}/\text{cm}$. Die Fällsuspension (3) wird über eine Porzellannutsche filtriert und gewaschen. Das Bariumsulfat besitzt nach einer Trocknung bei 110°C eine mittlere Teilchengröße (d_{50}), bestimmt nach der Laserbeugungsgranulometrie, von $8 \mu\text{m}$.

Wie aus der REM-Fotografie gemäß Fig. 2 zu ersehen ist, sind die Bariumsulfat-Teilchen plättchenförmig und weisen eine sehr glatte Oberfläche auf. Die Breite der Teilchen schwankt zwischen ca. 5 bis $20 \mu\text{m}$ und die Dicke zwischen 0,5 bis $1 \mu\text{m}$. Das Verhältnis von Breite zu Dicke beträgt 5:1 bis 40:1.

2. Ausführungsbeispiel:

Entsprechend der im 1. Ausführungsbeispiel beschriebenen Verfahrensdurchführung werden dem Behälter (1) stündlich 3 l $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung mit einer Ionenkonzentration von $0,3 \text{ Ba}^{2+} \text{ mol/l}$ von 50°C und 1,2 l verdünnte Schwefelsäure mit einer Ionenkonzentration von $1,1 \text{ SO}_4^{2-} \text{ mol/l}$ von 30° kontinuierlich mit konstantem Volumen zugeführt. Die Fällung wird so gesteuert, daß der pH-Wert der Fällsuspension zwischen 2 bis 2,5 liegt. Bei einer Fälltemperatur von 30°C und einer

Verweilzeit von 57 min wird ein Bariumsulfat mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} , gemessen nach der Laserbeugungsgranulometrie, von $11\text{ }\mu\text{m}$ erhalten (Fig.3). Die plättchenförmigen Bariumsulfatteilchen besitzen eine Breite von 5 bis $25\text{ }\mu\text{m}$ und eine Dicke von ca. $1\text{ }\mu\text{m}$. Das Verhältnis von Breite zu Dicke beträgt 5:1 bis 25:1.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Bariumsulfat, bestehend aus durch Fällung erzeugten mikrokristallinen Teilchen, in dem gleichzeitig und kontinuierlich Bariumsalz-Lösung mit Sulfatlösung in einer Fällsuspension bei einer Temperatur von 30 bis 90°C unter konstantem Rühren in äquimolaren Mengen zusammengebracht werden, Fällsuspension kontinuierlich bei konstantem Volumen abgezogen und der Bariumsulfat-Niederschlag filtriert, gewaschen und ggf. getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Bariumsalz-Lösung eine Konzentration von 0,1 bis 0,8 Ba^{2+} mol/l und die Schwefelsäure eine Konzentration von 0,1 bis 2,0 SO_4^{2-} mol/l aufweisen, wobei der Durchsatz und die Rührgeschwindigkeiten bei konstant gehaltenem Fällvolumen so geregelt werden, daß in der Fällsuspension ein pH-Wert von 1 bis 9 vorliegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Fällsuspension ein pH-Wert von 1 bis 5 eingestellt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß die abgezogene Fällsuspension durch Zugabe einer Base oder Säure auf einen pH-Wert von 4 bis 8 eingestellt wird.

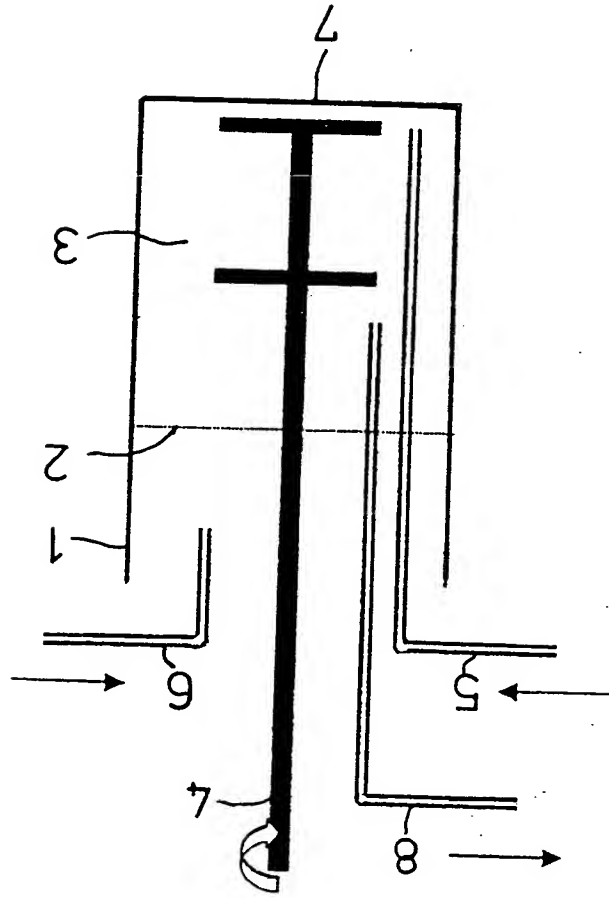
4. Verfahren nach Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, daß die abgezogene Fällsuspension durch Zugabe einer Base auf einen pH-Wert von 4 bis 7 eingestellt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Waschung des Bariumsulfats eine organische und/oder anorganische Nachbehandlung des Bariumsulfats in der Fällsuspension erfolgt.
6. Bariumsulfat, dadurch hergestellt, daß gleichzeitig und kontinuierlich Bariumsalz-Lösung mit Sulfatlösung in einer Fällsuspension bei einer Temperatur von 30 bis 90°C unter konstantem Rühren in äquimolaren Mengen zusammengebracht werden, Fällsuspension kontinuierlich bei konstantem Volumen abgezogen und der Bariumsulfat-Niederschlag filtriert, gewaschen und ggf. getrocknet wird, wobei die Bariumsalz-Lösung eine Konzentration von 0,1 bis 0,8 Ba^{2+} mol/l und die Schwefelsäure eine Konzentration von 0,1 bis 2,0 SO_4^{2-} mol/l aufweisen, wobei der Durchsatz und die Rührgeschwindigkeiten bei konstant gehaltenem Fällvolumen so geregelt werden, daß in der Fällsuspension ein pH-Wert von 1 bis 9 vorliegt, dadurch gekennzeichnet, daß die plättchenförmigen Teilchen 0,1 bis 50 μm breit, 0,1 bis 50 μm lang und 0,1 bis 2 μm dick und die nadelförmigen Teilchen 1 bis 50 μm lang und 0,1 bis 2 μm dick sind, wobei das Verhältnis von Länge bzw. Breite zur Dicke 3:1 bis 500:1 beträgt.

7. Verwendung des Bariumsulfats, nach Anspruch 6 als Füllstoff für duroplastische und thermoplastische Kunststoffe, Elastomere, Dichtungsmassen, Klebstoffe, Füllmassen, Lacke, Farben, Kosmetika, Papier, Glas und als Substrat für Buntpigmentzubereitungen sowie für ein- oder mehrlagige Beschichtungen aus Metalloxiden, Metalloxidmischungen und/oder Metallverbindungen, als Kristallisationskeim für Bleisulfat in der negativen Elektrodenmasse von Blei-Akkumulatoren und als Röntgenkontrastmittel.

Zusammenfassung

Bei einem Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von mikrokristallinen Bleisulfat-Teilchen werden gleichzeitig Bariumsalz-Lösung mit Sulfatlösung in einer Fällsuspension unter konstantem Rühren zusammengebracht, die Fällsuspension kontinuierlich abgezogen und der Bariumsulfat-Niederschlag filtriert und gewaschen. Zur Herstellung plättchen-und/oder nadelförmiger Bariumsulfat-Teilchen besitzt die Bariumsalz-Lösung eine Konzentration von 0,1 bis 0,8 Ba^{2+} mol/l und die Schwefelsäure eine Konzentration von 0,1 bis 2,0 SO_4^{2-} mol/l, wobei der Durchsatz und die Rührgeschwindigkeiten bei konstant gehaltenem Fällvolumen so geregelt werden, daß in der Fällsuspension ein pH-Wert von 1 bis 9 vorliegt.

FIG. 1



E8Z-9/98-17 BaSO



FIG. 2

E8R-10/98-10

